

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-183836

(43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 11-364726

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 22.12.1999

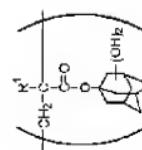
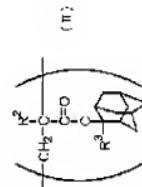
(72)Inventor : KAMIYA YASUNORI  
FUJISHIMA HIROAKI  
TAKADA YOSHIYUKI

## (54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a chemical amplification type positive type resist composition having various good resist performances such as sensitivity, resolution and adhesiveness to a substrate and excellent in wettability particularly with an alkali developing solution.

**SOLUTION:** The resist composition contains a resin based on an alkali-insoluble or slightly alkali-soluble polymer which is made alkali-soluble by the action of an acid and has a polymerized unit of a dihydroxy-1-adamantyl(meth)acrylate of formula I and a polymerized unit having an acid labile group, e.g. a polymerized unit of a 2-alkyl-2-adamantyl(meth)acrylate of formula II and an acid generating agent. In the formulae I and II, R1 and R2 are each H or methyl; and R3 is alkyl.





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(メタ)アクリル酸ジドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる重合体を主体とする樹脂、並びに酸発生剤を含有することを特徴とする化學增幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】(メタ)アクリル酸ジドロキシ-1-アダマンチルの重合単位が、(メタ)アクリル酸3,5-ジドロキシ-1-アダマンチルの重合単位である請求項1記載の組成物。

【請求項3】酸に不安定な基を持つ重合単位が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を含む請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】該樹脂がさらに、ラクターン環がアルキルで置換されてもよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン及び無水マレイン酸から選ばれるモノマーの重合単位を有する請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】さらに、アミン類をクエンチャーとして含有する請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の微細加工に用いられる化學增幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー(Rayleigh)の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長4.36nmのg線、波長3.65nmのi線、波長2.48nmのKrFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長1.93nmのArFエキシマレーザーが有望視されている。

【0003】ArFエキシマレーザー露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、ArFエキシマレーザー光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解離する基を有する樹脂を含有するいわゆる化學增幅型レジストが用いられる。

【0004】ArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッキング耐性を持たせるために芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような樹脂として、D.C. Hofer,

Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 19, No. 3, 387-398 (1996)に記載されるような各種の樹脂が知られている。また、S. Takechi et al, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 19, No. 3, 475-487 (1996)や特開平9-73173号公報には、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの重合体又は共重合体を化學增幅型レジストの樹脂として用いた場合には、2-メチル-2-アダマンチルが酸の作用により解離してポジ型に作用するとともに、高いドライエッキング耐性、高解像性及び基板への良好な接着性が得られることが報告されている。

【0005】しかしながら、このような脂環式環を有する樹脂は、一般的に疎水性が高く、アルカリ性水溶液である現像液へのなじみが良好とはいえない。またKrFエキシマレーザー露光用レジストには、ボリビニルフェノールを主体とし、その水酸基の一部が酸の作用により解離する基で保護された樹脂が用いられるが、解像度を上げるために酸解離基による保護率を上げると、疎水性が上がり、現像液へのなじみが悪くなる。疎水性が上がって現像液へのなじみが悪くなると、現像が均一に行われず、パターンの寸法均一性に悪影響を及ぼしたり、現像欠陥の原因となったりする。

【0006】特開平10-274852号公報には、化學增幅型ポジ型レジスト組成物を構成する樹脂として、重合単位の一部にブチロラクトン残基を有するものを用いることにより、また特開平11-305444号公報には、同じく幅型ポジ型レジスト組成物を構成する樹脂として、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位及び無水マレイン酸の重合単位を有するものを用いることにより、それぞれ基板への密着性が改良されることが報告されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArFやKrFなどのエキシマレーザーリソグラフィに適した化學增幅型のポジ型レジスト組成物であって、感度、解像度、基板への接着性などの各種レジスト性能が良好であるとともに、特にアルカリ現像液に対する濡れ性に優れたレジスト組成物を提供することにある。

【0008】本発明者らは、上記特開平10-274852号公報や特開平11-305444号公報で開示した技術のほか、化學增幅型ポジ型レジスト組成物を構成する樹脂として、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位及び(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位を有する重合体を用いることにより、やはり基板への接着性が改良されることを見出し、特願平11-238542号として特許出願している。また、ヒドロキシチレンの重合単位及びメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位を含む樹脂を用いた場合には、解像度や露光余裕度が向上すること

を見出し、特願平11-28895号として特許出願している。これらの知見をもとにさらに研究を重ねた結果、樹脂中にアダマンタン系の特定構造を有する極性の高い重合単位を存在させることにより、感度、解像度、基板への接着性などのレジストとしての諸性能に優れるとともに、耐水性が向上してアルカリ現像液に対する濡れ性も改良されることを見出し、本発明を完成した。

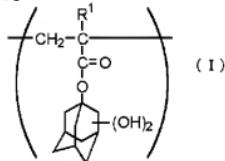
## 【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、(メタ)アクリル酸ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる重合体を主体とする樹脂、並びに酸発生剤を含有してなる化学増幅型ポジ型レジスト組成物を提供するものである。

## 【0010】

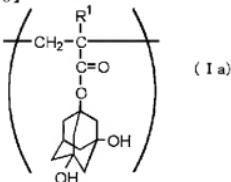
【発明の実施の形態】本発明の化学増幅型ポジ型レジストを構成する樹脂は、(メタ)アクリル酸ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる重合体を主体とする。ここで、(メタ)アクリル酸ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位は、下式(1)

## 【0011】



【0012】(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチルを表す)で表すことができ、典型的には、下式(Ia)

## 【0013】



【0014】(式中、R<sup>1</sup>は先に定義したとおりである)で示される(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位である。

【0015】式(Ia)の重合単位に導くためのモノマーである(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは、市場から入手できるが、また、1,

3,5-トリプロモアダマンタンを加水分解して1,3,5-トリヒドロキシアダマンタンとし、これをアクリル酸、メタクリル酸又はそれらのハライドと反応させることによっても製造できる。

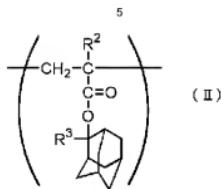
【0016】本発明では、(メタ)アクリル酸ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位とともに、酸に不安定な基を持つ重合単位を有する重合体を用いる。化学増幅型のポジ型レジスト用に用いる樹脂は一般に、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用により一部の基が解離し、解離後はアルカリ可溶性となるものであり、本発明における酸に不安定な基も、このように從来から知られている酸の作用により解離する各種の基であることができる。それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる重合体は、

具体的には、フェノール骨格を有する単位やカルボキシル基を有する単位のようなアルカリ可溶性単位、アルカリ現像液に対して溶解抑制能を持つが、酸の作用により解離し、保護基を導入したものである。酸に不安定な基としてより具体的には、例えば、tert-ブチル、tert-ブチルトリトキシカルボニル及びtert-ブチルトリトキシカルボニルメチルのような4級炭素が酸素原子に結合する基；テトラヒドロ-2-ビラニル、テトラヒドロ-2-フリル、1-エトキシエチル、1-(2-メチルプロポキシ)エチル、1-(2-メトキシエトキシ)エチル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチル及び1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルのようなアセタール型の基；3-オキソシクロヘキシル、4-メチルテトラヒドロ-2-ビロン-4

30-エイル(メバロニックラクトンから導かれる)及び2-アルキル-2-アダマンチルのような非芳香族環状化合物の残基などが挙げられる。これらの基がフェノール性水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。これらの保護基は、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂に、公知の保護基導入反応を施すことによって、又はこのような基を有する不飽和化合物、例えば、(メタ)アクリル酸エステルを一つのモノマーとする共重合を行うことによって、樹脂中に導入することができる。

【0017】ArFエキシマレーザー露光用とすることは、2-アルキル-2-アダマンチルを酸に対して不安定な基とし、例えば、(メタ)アクリル酸-2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を樹脂中に存在させることにより、ArFエキシマレーザー光に対する透過率が高い(例えは、コントラストが高く、解像度に優れたものとなる)。(メタ)アクリル酸-2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位は、具体的には下式(II)で表すことができる。

## 【0018】



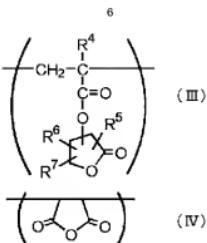
【0019】式中、R<sup>2</sup> は水素又はメチルを表し、R<sup>3</sup> はアルキルを表す。

【0020】式 (II) で示される (メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位中の 2-アルキル-2-アダマンチルは、酸の作用により解製するので、この単位は、レジスト膜の露光後のアルカリ溶解性を高めるに寄与し、酸発生剤とともにこの単位を有する樹脂を含有するレジストは、ポジ型に作用する。さらには、この (メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位は、脂環式環であるアダマンタン環の存在により、レジストの透過率を確保し、またドライエッキング耐性的向上に寄与する。式 (II) 中の R<sup>3</sup> はアルキルであり、このアルキルは例えば、炭素数 1~6 程度であることができ、通常は直鎖であるのが有利であるが、炭素数 3 以上の場合は分岐してもよい。具体的な R<sup>3</sup> としては、メチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチルなどが挙げられる。

【0021】式 (II) の重合単位に導くためのモノマーである (メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルは通常、2-アルキル-2-アダマンタンノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により、製造できる。

【0022】このような、(メタ) アクリル酸ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位及び、酸に不安定な基を持つ重合単位、例えば (メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を有する樹脂はまた、任意に他の重合単位を有することもできる。並存させるのに好適な重合単位としては、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい (メタ) アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位や、無水マレイン酸の重合単位などが挙げられる。ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい (メタ) アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位は、下式 (III) で表すことができ、また無水マレイン酸の重合単位は、下式 (IV) で表すことができる。

【0023】



【0024】式中、R<sup>4</sup> は水素又はメチルを表し、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び R<sup>7</sup> は互いに独立に、水素又はアルキルを表す。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び/又は R<sup>7</sup> がアルキルである場合、その炭素数は 1~6 程度であることができ、炭素数 3 以上の場合は直鎖でも分岐してもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 及び/又は R<sup>7</sup> で表されるアルキルの具体例としては、メチル、エチル、ブロピル、ブチルなどが挙げられる。

【0025】以上のような、(メタ) アクリル酸ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位とともに、酸に不安定な基を持つ重合単位、例えば、(メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルの重合単位を有し、任意にさらに他のモノマー、例えば、上記のラクトン環がアルキルで置換されていてもよい (メタ) アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンや無水マレイン酸の重合単位を有する樹脂は、これらの各モノマーを用いた共重合により製造することができる。この反応は通常、各モノマーを溶媒に溶解し、アゾビスイソブチロニトリルやジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルブロピオネート) のようなアゾ化合物などの重合開始剤の存在下に行われる。また必要に応じて、3-メルカプトブロピオン酸 2-エチルヘキシルや 3-メルカプトブロピオン酸 3-メトキシシルののような有機イオウ化合物などの重合調整剤を存在させてよい。

【0026】一方、(メタ) アクリル酸ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位を有する重合体を K r F エキシマレーザー露光用レジストに用いる場合は、この単位に加えてヒドロキシスチレンの重合単位を存在させるのが有利である。ヒドロキシスチレンにおける水酸基とビニル基の位置関係は特に限定されないが、一般には p-ヒドロキシスチレンであるのが有利である。ヒドロキシスチレンの重合単位を存在させる場合は、その単位中の水酸基の一部を酸に不安定な基、例えば、先に示したような、tert-ブチル、tert-ブロキシカルボニル又は tert-ブロキシカルボニルメチルのよう 4 級炭素が酸素原子に結合する基、テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル、1-エトキシカルボニル、1-(2-メチルブロボキシ) エチル、1-(2-メトキシエトキシ) エチル、1-(2-アセトキシエトキシ) エ

チル、1-〔2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ〕エチル又は1-〔2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ〕エチルののようなアセターラ型の基で保護することにより、酸に不安定な基とすことができる。このヒドロキシスチレンの重合単位における水酸基の一部は別途、tert-アルキル以外のアルキルなど、酸に安定な基で保護されていてもよい。

【0027】このような(メタ)アクリル酸ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位とともにヒドロキシスチレンの重合単位を存在させる場合も、この樹脂は、公知の方法に準じた共重によって製造できる。具体的には、(メタ)アクリル酸ヒドロキシ-1-アダマンチルと、水酸基が保護されたヒドロキシスチレン、例えばアセトキシスチレンとを必須のモノマーとする混合物を溶媒に溶解し、先に述べたような重合開始剤の存在下、任意に重合調整剤を用いてラジカル重合を行った後、酸又は塩基の作用により、アセチル基などの保護基を脱離させて製造することができる。この後、上記したような酸に不安定な基を導入する反応、例えば、アルキルビニルエーテルとの反応を行うことにより、ヒドロキシスチレン単位中の水酸基の一部を酸に不安定な基で保護することができる。また、ヨウ化アルキルとの反応を行うことにより、水酸基の一部にアルキルを導入するともできる。

【0028】本発明で用いる樹脂においては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位は、樹脂全体に対し、4~70モル%程度の範囲で存在させるのが好ましい。実質的に芳香族系の単位を含まず、主としてArFエキシマレーザー露光用とする場合は、樹脂全体に対し、上記の(メタ)アクリル酸ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位を2.0~7.0モル%程度とするのが有利である。また、ヒドロキシスチレン単位をも有し、主としてKrFエキシマレーザー露光用とする場合は、樹脂全体に対し、(メタ)アクリル酸ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位を4~30モル%程度とするのが有利である。一方、酸に不安定な基を有する重合単位は、同じく樹脂全体に対し、1.0~8.0モル%程度の範囲で存在させるのが好ましい。上記したようなArFエキシマレーザー露光用とする場合は、樹脂全体に対し、酸に不安定な基を有する重合単位を3.0~8.0モル%程度とするのが有利であり、同じくKrFエキシマレーザー露光用とする場合は、樹脂全体に対し、酸に不安定な基を有する重合単位を1.0~6.0モル%程度とするのが有利である。

【0029】もう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解離させることになる。この

ような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが含まれる。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0030】ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、テトラフルオロボロート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、トリフルオロメタンスルホネート、

【0031】トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロスフェート、トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロカタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム、p-トリルジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロカタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロカタンスルホニウム、ヘキサフルオロカタンスルホネート、4-フェニルオキシジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロスフェート、4-フェニルオキシジフェニルジフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフチルメチル)チオラニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフチルメチル)チオラニウム、トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホネート、

【0032】2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキソラン-5-イル)-4, 6-

9

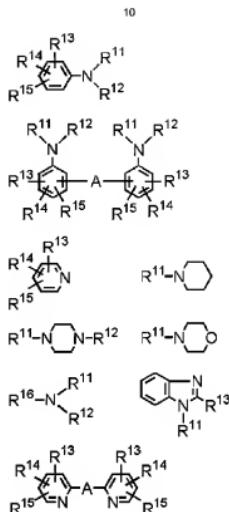
ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブロトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ペニチルオキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、  
【0033】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントリレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート(通称a-メチローリベンゾイントリレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタノルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート。

【0034】ジフェニルジスルホン、ジ-p-トリルジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル) (フェニルスルホニル)ジアゾメタン、  
【0035】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0036】また、一般に化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、ケンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、このような塩基性化合物を配合するのが好ましい。ケンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0037】

10



【0038】式中、R<sup>11</sup>及びR<sup>12</sup>は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル又はアリールを表し、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>は互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、R<sup>16</sup>は水酸基で置換されてもよいアルキル又はシクロアルキルを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、R<sup>11</sup>～R<sup>16</sup>で表されるアルキル及びR<sup>13</sup>～R<sup>15</sup>で表されるアルコキシは、炭素数1～6程度であることができ、R<sup>11</sup>～R<sup>16</sup>で表されるシクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そしてR<sup>11</sup>～R<sup>15</sup>で表されるアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～6程度であることができ、直鎖でも分岐してもよい。

【0039】本発明のレジスト組成物は、その全形分量を基準に、樹脂を8.0～9.9重量%、そして酸発生剤を0.1～2.0重量%の範囲で含有するのが好ましい。また、ケンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全形分量を基準に、0.01～5重量%の範囲で含有するのが好ましい。このレジスト組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0040】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンドルコートィングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成

40

45

50

55

60

65

70

75

80

85

90

分を溶解し、適当な乾燥度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロビレンジコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエスチル類、ジエチレンジコールジメチルエーテルのようなエーテル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエスチル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサンノイソブチルケトン類、 $\gamma$ -ブチロラクトンのような環状エスチル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0041】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、バーナーニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

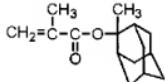
#### 【0042】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

#### 【0043】モノマー合成例1(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの合成)

2-メチル-2-アダマンタノール83.1gとトリエチルアミン10.1gを仕込み、200gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、メタクリル酸クロリド7.8.4g(2-メチル-2-アダマンタノールに対して1.5モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。過濾後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて2回水洗を行った。有機層を濃縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを得た。

#### 【0044】

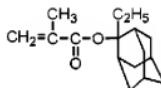


#### 【0045】モノマー合成例2(メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルの合成)

2-アダマンタノン31.1gにジエチルエーテル50

gを加えて溶液とし、この溶液の温度が10°Cを越えないように維持しながら、そこにエチルリチウムを1.14モル/L濃度で含むジエチルエーテル溶液200mlを滴下した。そのまま0°Cで2時間攪拌した後、10°Cを越えないように維持しながらメタクリル酸クロリド26.2g(2-アダマンタノンに対して1.2モル倍)を滴下した。滴下終了後、室温で約1.2時間攪拌した。その後、析出した無機塩を濾別し、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを得た。

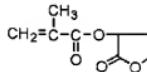
#### 【0046】



#### 【0047】モノマー合成例3(α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの合成)

2-ブロモ- $\gamma$ -ブチロラクトン100gとメタクリル酸104.4g(α-ブロモ- $\gamma$ -ブチロラクトンに対して2.0モル倍)を仕込み、α-ブロモ- $\gamma$ -ブチロラクトンに対して3重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこにトリエチルアミン183.6g(α-ブロモ- $\gamma$ -ブチロラクトンに対して3.0モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。過濾後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮して、次式で示されるα-メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを得た。

#### 【0048】



#### 【0049】樹脂合成例1(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル/α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトン共重合体の合成)

40 メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル及び $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンをモル比2:1:1(2.00g:11.4g:7.3g)で用い、これらにさらに、重合調整剤としての3-メルカプトブロピオン酸2-エチルヘキシルを1.12g(メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルに対して0.12モル倍)及び1,4-ジオキサンを4.0g混合して、モノマー溶液とした。一方、上記全モノマー量に対して1モル%相当の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルに、1.0gの1,4-ジオキサンを加えて、開始

剤溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液を、70℃に昇温した1,4-ジオキサン50gに2時間かけて並注し、その後5時間攪拌した。反応マスを冷却した後、大量のヘブタンと混合して重合物を沈澱させ、滤過した。次に、このウェットケーキを1,4-ジオキサンに溶解し、それを大量のヘブタンと混合して重合物を沈澱させ、滤過した。これら溶解から再沈澱までの操作をもう1度繰り返して精製し、重量平均分子量約7,100、分散度1.6の共重合体を得た。これを樹脂Aとする。

【0050】樹脂合成例2 (メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル/α-メタクロロイロキシ-γ-ブチロラクトン共重合体の合成)

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル及びα-メタクロロイロキシ-γ-ブチロラクトンをモル比2:1:1(20.0g:10.8g:6.85g)で用い、これらにさらに、重合調整剤としての3-メルカブトブロビオ酸2-エチルヘキシルを1.06g(メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルに対して0.12モル倍)及び1,4-ジオキサンを40g混合して、モノマー溶液とした。一方、上記全モノマー量に対して1モル%相当の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルに、10gの1,4-ジオキサンを加えて、開始剤溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液を、70℃に昇温した1,4-ジオキサン50gに2時間かけて並注し、その後5時間攪拌した。以下、樹脂合成例1と同様の精製操作を施して、重量平均分子量約5,600、分散度1.5の共重合体を得た。これを樹脂Bとする。

【0051】樹脂合成例3 (メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル/α-メタクロロイロキシ-γ-ブチロラクトン共重合体の合成、比較用)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及びα-メタクロロイロキシ-γ-ブチロラクトンをモル比2:1:1(20.0g:9.9g:7.26g)で用い、これらにメチルイソブチルケトンを40g加えて、モノマー溶液とした。一方、上記全モノマー量に対して1.2モル%相当の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルに、10gのメチルイソブチルケトンを加えて、開始剤溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液を、85℃に昇温したメチルイソブチルケトン50gに2時間かけて並注し、その後5時間攪拌した。反応マスを冷却した後、大量のヘブタンと混合して重合物を沈澱させ、滤過した。次に、このウェットケーキをメチルイソブチルケトンに溶解し、それを大量のヘブタンと混合して重合物を沈澱させ、滤過した。これら溶解から再沈澱までの操

作をもう1度繰り返して精製し、重量平均分子量約11,000、分散度1.6の共重合体を得た。これを樹脂Xとする。

【0052】樹脂合成例4 (メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル/メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル/α-メタクロロイロキシ-γ-ブチロラクトン共重合体の合成、比較用)

メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル及びα-メタクロロイロキシ-γ-ブチロラクトンをモル比2:1:1(20.0g:9.5g:6.85g)で用い、これらにメチルイソブチルケトンを40g加えて、モノマー溶液とした。一方、上記全モノマー量に対して2モル%相当の2,2'-アゾビスイソブチロニトリルに、10gのメチルイソブチルケトンを加えて、開始剤溶液とした。これらのモノマー溶液及び開始剤溶液を、85℃に昇温したメチルイソブチルケトン50gに2時間かけて並注し、その後5時間攪拌した。以下、樹脂合成例3と同様の精製操作を施して、重量平均分子量約11,200、分散度1.8の共重合体を得た。これを樹脂Yとする。

【0053】次に、以上の樹脂合成例1~4で得られたそれぞれの樹脂、及び以下に示す酸発生剤C及びDを用いてレジスト組成物を調製し、評価した例を掲げる。

【0054】酸発生剤

C: p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロ

メタンスルホネート

D: p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート

【0055】実施例1及び2並びに比較例1及び2以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2μmのツッ素樹脂製フィルターで滤過して、レジスト液を調製した。

【0056】

樹脂(種類は表1に記載) 10部

酸発生剤(種類及び量は表1に記載)

ケイホー:ジシクロヘキシルメチルアミン 0.0075部  
溶剤:乳酸エチル 60部

【0057】Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である“UV-30-16”を塗布し、215℃、60秒の条件でペークして、厚さ1,600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39μmとなるようにスピンドルコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて表1に示す温度(150℃又は130℃)で60秒間ブリーバークした。ブリーバーク後のレジスト膜に超純水を適用して、接触角測定装置(エルマ化成社製、エルマゴニオメーター式)で接触角を測定し、結果を表1に示した。

【0058】また、こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、A r Fエキシマステッパー(株)ニコン製の操

"NSR ArF"、NA=0.55、 $\sigma=0.6$ 】を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて130°Cで60秒間ポストエキスポジヤーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のプライティファードパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度及び解像度を調べて、その結果を表3に示した。なお、ここでいうプライティファードパターンとは、外枠がクロム層（遮光層）で、その枠の内側にガラス面（透光部）をベースとしてライン状にクロム層（遮

光層）が形成されたレチカルを介した露光及び現像によって得られ、したがって露光現像後は、ラインアンドスペースパターンの周囲のレジスト層が除去され、さらにその外側に外枠相当のレジスト層が残るパターンである。

【0059】実効感度： 0.18  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

【0060】解像度： 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

10 【0061】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	アリバーク	接触角	実効感度	解像度
実施例1	A	C (0.1部)	150°C	56°	54 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.16 $\mu\text{m}$
" 2	B	D (0.2部)	130°C	55°	30 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.16 $\mu\text{m}$
比較例1	X	C (0.1部)	150°C	60°	66 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.16 $\mu\text{m}$
" 2	Y	D (0.2部)	130°C	59°	30 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$	0.16 $\mu\text{m}$

【0062】表1からわかるように、本発明で規定する樹脂を用いたレジストをArFエキシマレーザー露光に適用した場合、比較例に比べて、感度及び解像度を損なうことなく、レジスト塗膜と水の接触角が小さくなる。したがって、現像液とのなじみが良好になり、線幅の均一性の向上や現像欠陥の低減に効果がある。

【0063】

【発明の効果】本発明の化学增幅型ポジ型レジスト組成

物は、レジスト塗膜としたときの親水性が高く、塗膜と水の接触角を小さくする。また基板への接着性に優れ、ドライエッチング耐性や感度、解像度などのレジスト諸性能も良好である。したがってこの組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザーなどを用いた露光に適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

フロントページの続き

(72)発明者 高田 佳幸  
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA09 AA14  
AB16 AC08 AD03 BE00 BE10  
BG00 CB10 CB14 CB41